

Research Paper

Effect of Mechanical Activation on Carbothermic Reduction of Molybdenite in the Presence of Magnesium Oxide

*Khadijeh Biranvand¹, Mohammad Hasan Abbasi², Ali Saidi²

1. MSc., Department of Extraction of Metals, Faculty of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Professor, Department of Extraction of Metals, Faculty of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Citation: Biranvand Kh, Abbasi MH, Saidi A. Effect of Mechanical Activation on Carbothermic Reduction of Molybdenite in the Presence of Magnesium Oxide. Metallurgical Engineering. 2016; 19(2):109-123. <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.42019.1068>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.42019.1068>

ABSTRACT

In this study, the effect of Mechanical activation on Carbothermic reduction of Molybdenite in the presence of Magnesium oxide was studied. Mechanical activation of all powder mixtures (Molybdenite: Graphite: Magnesium Oxide =1:2:2) was performed in argon atmosphere for different time periods (0-50 hours), using a planetary ball mill. Phase changes in the powder mixtures were investigated by X-ray diffraction (XRD). The Results showed that no reaction occurred in the mill to produce new phases in the mixtures. Observations indicated that Carbothermic reduction of Molybdenite in the presence of Magnesium oxide was formed as easily as possible and goes on by formation of intermediate phases such as Molybdenum Oxide (MoO₂) and Magnesium Molybdate (MgMoO₄). The effects of Mechanical activation on the reduction of different samples were thoroughly investigated by simultaneous Thermal Analysis (STA). The samples were heated in argon atmosphere with the linear heating rates of 10, 15, 20 °C/min. The plots of process conversion degrees showed that the reaction temperature in the reduction reaction starting temperature is strongly affected by the amount of mechanical activation. So that by doing 50 hours of milling, the temperature of the starting of reduction reaction was decreased by about 170 °C. Kinetics reduction of powder mixtures was studied by model-fitting (Coats-Redfern) and model-free (Ozawa and Friedman) methods the dominating Model over the reaction was the chemical control at the intersection and the amount of activation energy and pre-exponential factor was determined to be about 251 kJ.mol⁻¹ and 1×10⁶ Sec⁻¹.

Key words: Mechanical activation, Kinetics, Molybdenite, Magnesium oxide

■.....■
*** Corresponding Author:**
Khadijeh Biranvand, MSc

Address: Department of Extraction of Metals, Faculty of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Tel: +98 (919) 6921863

E-mail: kh.biralvand@gmail.com

اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم

*خدیجه بیرانوند^۱، محمدحسین عباسی^۲، علی سعیدی^۲

۱- کارشناس ارشد، گروه استخراج فلزات، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.
۲- استاد، گروه استخراج فلزات، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیده

در این پژوهش، اثر فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. فعال سازی مکانیکی کلیه مخلوط‌های پودری (مخلوط مولیبدنیت، کربن و اکسید منیزیم به ترتیب با نسبت مولی ۱:۲:۲)، در یک آسیاب گلوله‌ای، در محیط گاز خنثی آرگون و برای مدت زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ ساعت، صورت گرفت. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) کلیه نمونه‌ها نشان داد که در حین فعال سازی مکانیکی، هیچ واکنشی در محفظه آسیاب انجام نشده است. بررسی‌ها نشان داد احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم به راحتی امکان پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی نظیر اکسید مولیبدن (MoO_2) و مولیبدات منیزیم (MgMoO_4) پیش می‌رود. اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار احیایی نمونه‌های مختلف با استفاده از آزمون آنالیز حرارتی (STA)، بررسی گردید. نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و با سرعت‌های گرم شدن ۱۵، ۱۰ و ۲۰ درجه بر دقیقه، حرارت داده شدند. منحنی‌های کسر انجام واکنش بر حسب دما نشان داد که دمای شروع واکنش احیا به شدت تحت تأثیر میزان فعال سازی مکانیکی است. به طوری که با انجام ۵۰ ساعت آسیاب کاری، دمای شروع واکنش احیا، حدود 170°C کاهش یافته است. سینتیک احیای مخلوط‌های پودری با استفاده از روش برازش مدل کوتز-ردفرن و روش‌های بدون مدل اوزاوا و فریدمن مورد بررسی قرار گرفت. مدل حاکم بر واکنش، مدل کنترل شیمیایی در فصل مشترک و مقدار انرژی اکتیواسیون و ضریب پیش‌نمایی آن به ترتیب در حدود 251 kJ/mol و 1.06 sec^{-1} تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: فعال سازی مکانیکی، سینتیک، مولیبدنیت، اکسید منیزیم

۱. مقدمه

شده که فرآیندهای دیگری نظیر متالوترمی، تجزیه مستقیم حرارتی، کلریناسیون و ذوب قلیایی، به منظور بازیابی مولیبدن از مولیبدنیت پیشنهاد شود، اما تاکنون هیچ یک از این روش‌ها در مقیاس صنعتی مورد پذیرش قرار نگرفته است [۲].

با ورود عاملی با قابلیت جذب گوگرد بالا، می‌توان احیای مستقیم را تا حدود زیادی تسهیل کرده و مشکلات ناشی از ورود گاز SO_2 را برطرف نمود. اکسید کلسیم (آهک) و هیدروکسید کلسیم، ترکیباتی هستند که تاکنون در صنایع مختلف به عنوان عامل جاذب گوگرد، به منظور برطرف کردن مشکلات احیا، از آن‌ها استفاده شده است [۲]. احیای مولیبدنیت در حضور آهک، توسط احیا کننده‌های گازی مختلف (نظیر H_2 ، CO و CH_4)، صورت گرفته است. استفاده از عوامل گازی نظیر هیدروژن، به دلیل قیمت نسبتاً زیاد تجهیزات به کار برده شده در طول فرآیند، چندان مرسوم نیست. همچنین در فرآیند احیا با مونوکسید کربن، محصول به دست آمده کاربرد مولیبدن بوده است. از طرف دیگر در فرآیند احیا با گاز متان، پیشرفت احیا به خاطر رسوب کربنی

مولیبدن فلزی کمیاب و ارزشمند است که در صنایع مختلف نظیر تولید فولاد، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد دارد. مولیبدنیت، مهم‌ترین کانه مولیبدن به شمار آورده می‌شود. در ایران، مولیبدنیت در معادن سرچشمه و خاتون آباد، همراه با کانه مس وجود دارد. این کانه به روش فلوتاسیون، مورد تغلیظ قرار می‌گیرد. با توجه به اهمیت مولیبدن، فرآیندهای استحصال و تولید این فلز، همواره مورد توجه بوده و تاکنون روش‌های صنعتی و آزمایشی بسیاری، برای استحصال مولیبدن از مولیبدنیت، به کار گرفته شده است. رایج‌ترین روش صنعتی به کار برده شده، تشویه مولیبدنیت و تولید اکسید آن (MoO_3)، خالص سازی این ترکیب و سپس احیای آن با گاز هیدروژن بوده است. این فرآیند با مشکلات زیادی از قبیل آلودگی‌های زیست محیطی، به دلیل تولید و پخش گاز SO_2 ، هدر رفتن مولیبدن به دلیل فرار بودن ترکیبات اکسیدی آن، طولانی بودن روند احیا و زیاد بودن هزینه تولید، همراه است [۱]. این محدودیت‌ها، سبب

* نویسنده مسئول:

خدیجه بیرانوند

نشانی: اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، گروه استخراج فلزات.

تلفن: ۶۹۲۱۸۶۳ (۹۱۹) ۰۹۸

پست الکترونیکی: kh.biralvand@gmail.com

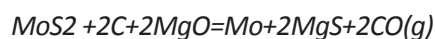
۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵، اثر عملیات فعال سازی مکانیکی، بر روی ساختار کانه‌های سولفیدی را مورد بررسی قرار دادند. در تحقیقاتی که در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۷ انجام شد، مکانیزم‌های مختلف فعال سازی مکانیکی بر روی کانه‌های سولفیدی نظیر مولیبدنیت مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهش‌ها نشان داد که فعال سازی مکانیکی منجر به تغییر موقعیت‌های اتمی و ایجاد اعوجاج در ساختار شبکه‌ای مولیبدنیت می‌شود [۷، ۸].

اثر فعال سازی مکانیکی، بر سینتیک فرآیندها نیز در پژوهش‌های سال‌های اخیر دیده می‌شود. به عنوان مثال، در سال ۲۰۰۷، اثر فعال سازی مکانیکی، بر تشویه مولیبدنیت، مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش مشاهده شد که با اعمال فعال سازی مکانیکی، دمای شروع واکنش، به میزان چشمگیری کاهش می‌یابد. این کاهش دما به دلیل ایجاد تغییرات فیزیکی در ساختار مولیبدنیت، همراه با تغییر مکانیزم کنترل کنندگی واکنش، از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی، می‌باشد [۹-۱۱].

همچنین اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهنک، در شرایط غیرهم‌دما، نیز مورد بررسی قرار گرفته است. این پژوهش نشان داد که در اثر کار مکانیکی، انرژی اکتیواسیون و دمای واکنش به میزان چشمگیری، کاهش می‌یابد [۱۲]. در سال‌های اخیر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نیز مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با تشکیل فازهای میانی مولیبدات سدیم و اکسید مولیبدن پیش می‌رود. همچنین مدل حاکم بر واکنش، مدل کنترل شیمیایی بوده است [۱۳].

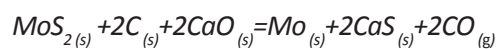
اکسید منیزیم نیز به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مهم در صنعت مطرح می‌باشد. بررسی‌های ترمودینامیکی، پیرامون احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، نشان دادند که فرآیند مذکور از لحاظ ترمودینامیکی، در محدوده دمایی ۹۰۰°C تا ۱۴۰۰°C، امکان پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی نظیر MoO_3 و $MgMoO_4$ پیش خواهد رفت. در این تحقیق واکنش کلی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، به صورت زیر در نظر گرفته شده است [۱۴]:

(۳)



که در اثر تجزیه متان تولید می‌شود، مختل می‌گردد [۳، ۲]. به منظور بر طرف کردن مشکلات مذکور، احیای کربوترمی، به عنوان یک روش مناسب، برای استخراج مولیبدن از مولیبدنیت مطرح شده است. ترمودینامیک احیای کربوترمی مولیبدنیت، در حضور عامل جاذب گوگرد نظیر آهنک، مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش، مشاهده شد احیای کربوترمی مولیبدنیت، که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر ۱۳۰۰°C امکان پذیر نبوده، با تشکیل فاز میانی $CaMoO_4$ ، انجام پذیر می‌شود [۳]. واکنش کلی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهنک، به صورت زیر پیشنهاد شده است:

(۱)



بررسی‌های سینتیکی نیز حاکی از آن بود که فرایند مورد نظر کنترل شیمیایی بوده و در معادله زیر صدق میکند:

(۲)

$$\ln(1-X) = Kt$$

X: کسر مولیبدنیت واکنش کرده در زمان t

K: ثابت سرعت واکنش

معادله (۲)، به صورت گسترده در بررسی سینتیکی احیای اکسید فلزات مختلف مورد استفاده قرار گرفته، این درحالیست که واکنش گازی شدن کربن با CO_2 مرحله کنترل کننده فرآیند بوده است [۳]. انجام این واکنش، به دماهای بالا نیاز داشته و از نظر سینتیکی، کند می‌باشد. به منظور افزایش سینتیک این واکنش و واکنش‌های نظیر آن، فرآیند فعال سازی مکانیکی، مطرح شده است. از فعال سازی مکانیکی، به عنوان یک عملیات آماده سازی، برای ایجاد ذرات ریز با سطوح فعال و انرژی درونی بالا، به منظور بالا بردن سینتیک واکنش‌ها، استفاده می‌شود.

فعال سازی مکانیکی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده و تحقیقات زیادی در زمینه اثر فعال سازی مکانیکی، بر بهبود فرآیندهای مختلف، صورت گرفته است [۴]. انجام عملیات فعال سازی روی کانه‌های سولفیدی این امکان را می‌دهد که فرآیندهای تولید فلزات از حالت چند مرحله‌ای به حالت تک مرحله‌ای تبدیل شود. بالا و همکارانش [۵، ۶] در سال‌های

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه.

پودر مصرفی	مولیبدنیت	گرافیت	اکسید منیزیم
میانگین اندازه ذرات (μm)	۸۰	۱۰	۱۲۰
خلوص	۹۹٪	۹۹/۹۹٪	۹۹٪

جریان ۳۰ Am) استفاده شد.

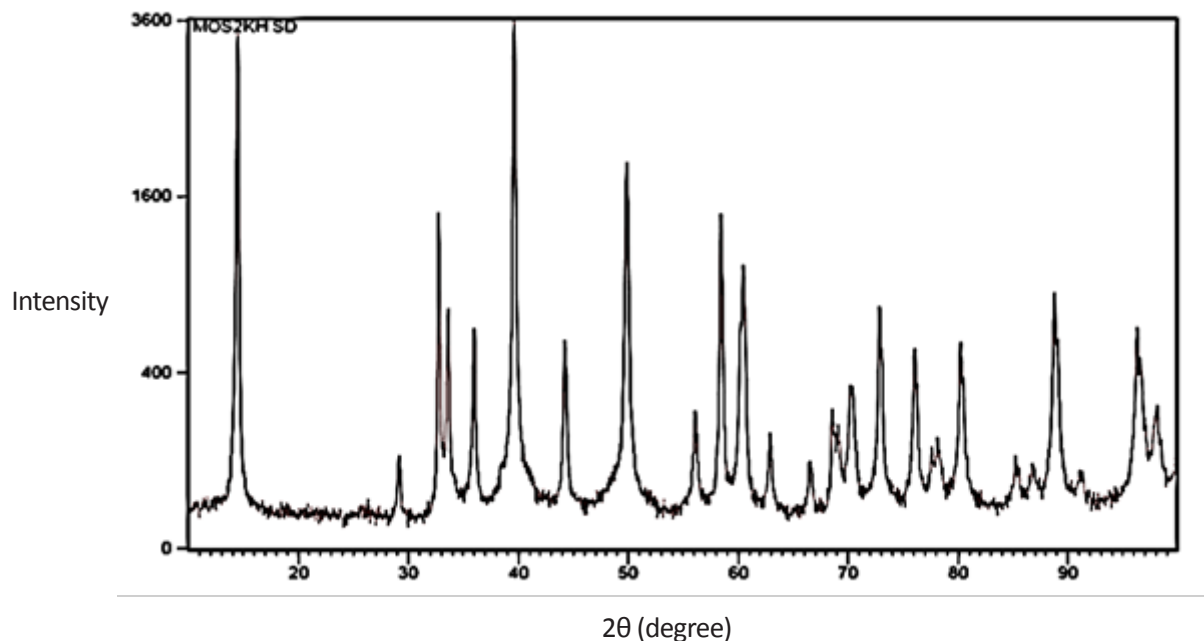
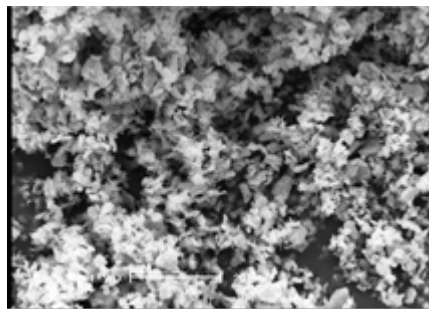
محدوده رویش ۱۰ تا ۱۰۰، اندازه گام رویش ۰/۰۵ درجه و نرخ رویش ۱ ثانیه برای تمامی نمونه‌ها در نظر گرفته شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، از نوع Philips مدل XL۳۰ SERIES به منظور بررسی مورفولوژی مواد اولیه، استفاده گردید. در تصاویر شماره ۱ تا ۳، الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پودرهای مذکور نشان داده شده است. فرآیند آسیاب کاری، روی مخلوط‌های پودری مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم به وسیله یک آسیاب سیارهای با مارک Retsch (مدل PM۱۰۰)، صورت گرفت. جنس محفظه آسیاب از فولاد زنگ‌نزن و گلوله‌ها از جنس فولاد بلبرینگ انتخاب شدند.

در تمامی آزمایش‌ها از ۶ گلوله، با قطر ۲۳ mm و وزن تقریبی ۳۱/۳۲ g استفاده شد. برای تمامی نمونه‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ در نظر گرفته شد. نمونه‌ها در اتمسفر آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ و فشار تقریبی ۸۴۱ میلی‌متر جیوه و برای مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت آسیاب شدند. قبل از

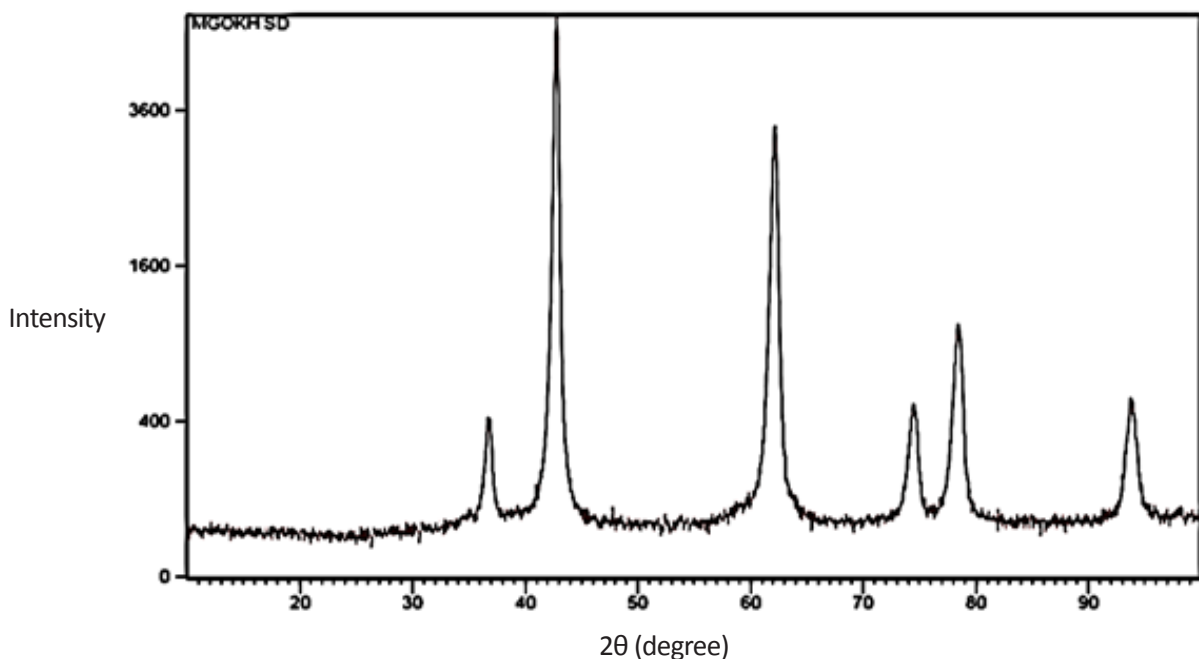
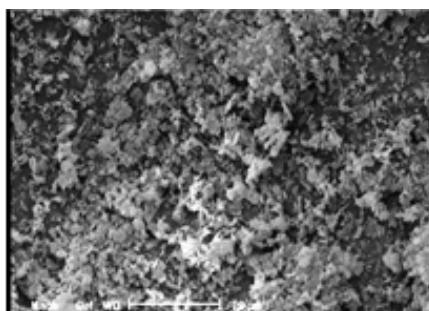
مهم‌ترین مشکل احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عامل جاذب گوگرد نظیر اکسیدمنیزیم، سرعت کم این واکنش در دماهای زیر ۱۴۰۰°C، می‌باشد. از جمله عواملی که می‌تواند بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدمنیزیم تاثیرگذار باشد فرآیند فعال‌سازی مکانیکی است. در این پژوهش تاثیر فعال‌سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدمنیزیم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از پودرهای مولیبدنیت و اکسیدمنیزیم محصول شرکت مرک آلمان و گرافیت محصول شرکت فلوکا استفاده شد. مشخصات کامل مواد اولیه مذکور در جدول شماره ۱ ارائه شده است. کلیه مخلوط‌های پودری با توجه به واکنش (۳)، به نسبت استوکیومتری مخلوط شده‌اند (مولیبدنیت: گرافیت: اکسیدمنیزیم ۲:۲:۱). به منظور شناسایی فازها و نیز بررسی تغییرات فازی ایجاد شده در طول فرآیند، از دستگاه پراش پرتو ایکس از نوع Philips (مدل MPD-X'PERT با ولتاژ ۴۰ kV و



تصویر ۱. الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی مولیبدنیت خالص.



تصویر ۲. الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی اکسید منیزیم خالص.

ساخت شرکت کربولایت انگلستان استفاده شد. احیا در این کوره در اتمسفر خنثی آرگون با دبی ۰/۲ lit/min انجام شده است. به منظور جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها، بر روی آن‌ها پودر آلومینا ریخته شد. محصولات حاصل از آزمایش هم‌دما با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD)، مورد فازیابی قرار گرفتند.

۳. نتایج و بحث

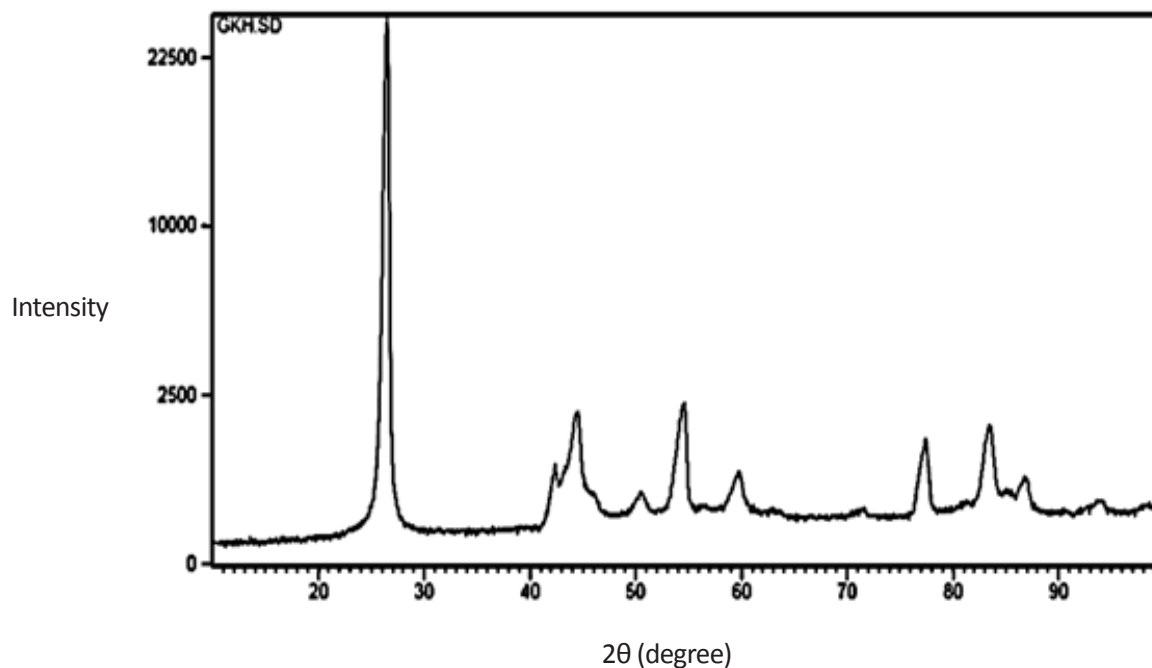
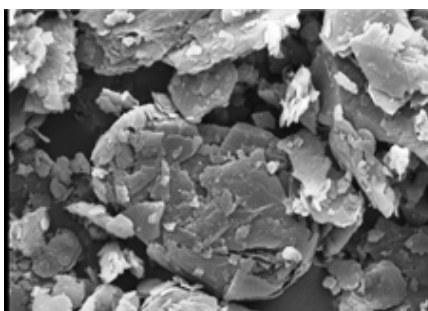
تأثیر آسیاب کاری بر تغییرات فازی

الگوهای پراش پرتو ایکس، مربوط به نمونه‌های آسیاب کاری شده، برای مخلوط‌های (مولیبدنیت، اکسید منیزیم و گرافیت) در تصویر شماره ۴، ارائه شده است. با توجه به الگوهای پراش به دست آمده، مشاهده می‌شود که در هر دو مخلوط، با افزایش زمان فعال سازی، شدت خطوط پراش مولیبدنیت کاهش و همچنین پهنای پیک‌های آن افزایش یافته است، که حاکی از کاهش اندازه دانه و نیز افزایش اعوجاج و کرنش ساختاری ذرات است. نکته دیگر عدم تغییر در الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط

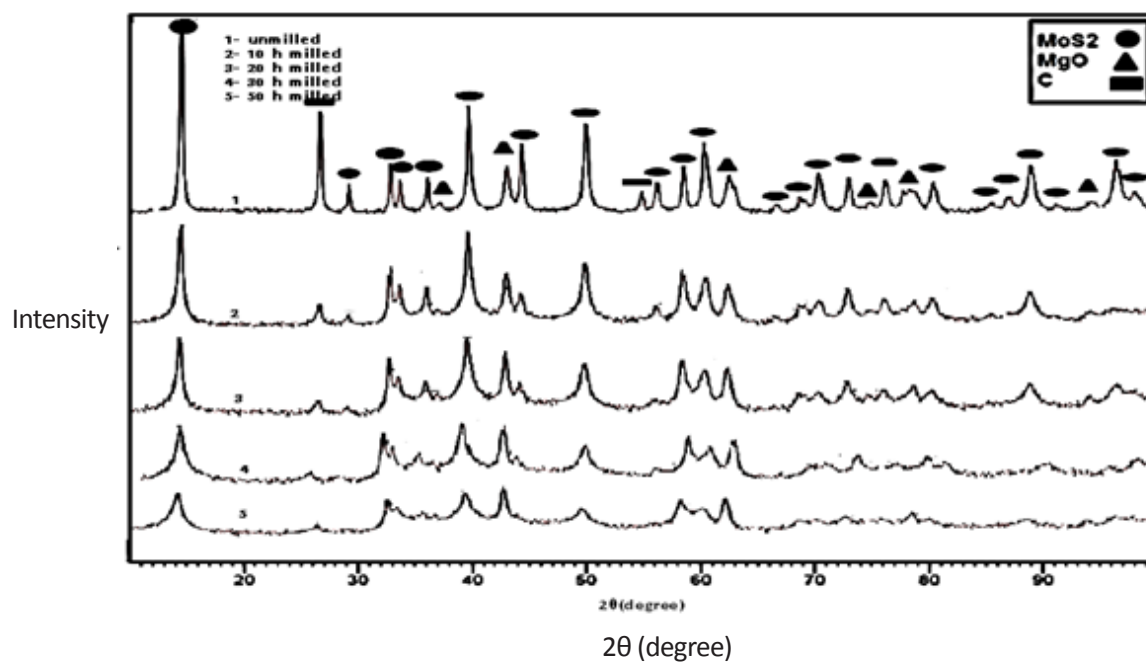
آسیاب کاری، به منظور خروج هوا از محفظه، گاز آرگون به مدت ۱۵ دقیقه از محفظه آسیاب عبور داده شد. عمل آسیاب کاری روی هر نمونه به طور جداگانه صورت گرفته و تا پایان زمان آسیاب کاری از باز نمودن محفظه اجتناب شده است.

به منظور بررسی‌های سینتیکی و تعیین دمای احیای کربوترمی مولیبدنیت، از روش TGA-DTA، استفاده شد. بدین منظور از دستگاه STA، مدل ۵۰۳، ساخت شرکت BAHR-Thermoanalyse GmbH استفاده گردید. نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و با سرعت‌های گرم شدن ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه بر دقیقه، حرارت داده شدند. وزن اولیه تمامی نمونه‌ها یکسان و برابر ۳۰ میلی گرم انتخاب شد. برای بررسی‌های سینتیکی و تعیین مدل حاکم بر واکنش احیا، از روش‌های فریدمن، اوزاوا و کوتز-ردفرن استفاده شد.

به منظور تعیین فازهای میانی تشکیل شده در طول فرآیند، یک سری آزمایش‌های هم‌دما تحت اتمسفر آرگون و برای مدت زمان مشخص صورت گرفت (زمان تمامی آزمایش‌های هم‌دما: یک ساعت). جهت انجام آزمایش‌های هم‌دما، از یک کوره لوله‌ای



تصویر ۳. الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی گرافیت خالص.



تصویر ۴. الگوهای پراش پرتو ایکس، در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری.

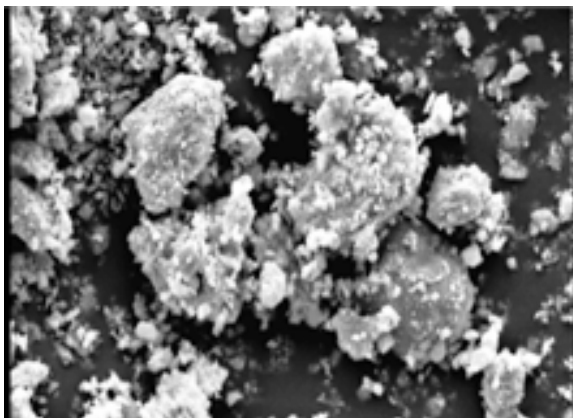
۳- انباشت انرژی همراه با شکل گیری ساختار مرکب؛ و

۴- از بین رفتن مشخصات اولیه فیزیکی و شیمیایی مخلوط پودری.

میزان انرژی ذخیره شده در هر مرحله با مراحل دیگر متفاوت می باشد. همچنین مراحل ذکر شده با یکدیگر هم پوشانی داشته و نمی توان آن ها را به طور کامل از یکدیگر تفکیک نمود. در تصاویر شماره ۵ تا ۹، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه ها تحت زمان های مختلف آسیاب کاری (۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت)، نشان داده شده است. تصویر شماره ۵، تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه، قبل از فرآیند آسیاب کاری را نشان می دهد. پراکندگی ذرات مختلف در این شکل به وضوح قابل تشخیص است. با مقایسه تصویر شماره ۵ با ۶، مشاهده می شود که با انجام ۱۰ ساعت کار مکانیکی، اندازه ذرات به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است.

وجود ذرات با گوشه های تیز و اشکال نامنظم و نیز وجود سطوح شکست بر روی ذرات حاکی از خرد شدن ذرات در اثر انجام فعال سازی مکانیکی است. همچنین می توان پیدایش توده هایی از ذرات به هم جذب شده، ناشی از شکسته شدن ذرات و جذب سطوح تمیز آن ها به یکدیگر را در تصویر شماره ۶ مشاهده نمود. با افزایش زمان فعال سازی تا ۲۰ ساعت (تصویر شماره ۷)، علاوه بر وجود مشخصه های مرحله دوم فعال سازی، مشاهده می شود که ذرات تا اندازه ای در یکدیگر فرو رفته اند. میانگین اندازه ذرات فرو رفته در حدود $17\mu\text{m}$ است. گرافیت با دربر گرفتن ذرات اکسید منیزیم، که فاز سخت تری است، به ایجاد ساختار مرکب، کمک می کند. اثرات مشابهی در مورد فرورفتن ذرات سخت در گرافیت، در حین فعال سازی مکانیکی، نیز گزارش شده است [۱۶ و ۱۷].

با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳۰ ساعت (تصویر شماره ۸)، مشاهده می شود که ذرات به شدت درهم درگیر شده اند. در



تصویر ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مخلوط پودری ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده.

به اکسید منیزیم، با افزایش زمان آسیاب کاری است.

همان طور که در تصویر مشاهده می شود، فرآیند آسیاب کاری حتی برای مدت ۵۰ ساعت، تأثیر چندانی بر ارتفاع و پهنای پیک های مربوط به اکسید منیزیم نداشته است. این مطلب می تواند بیانگر استحکام شبکه بلوری این ترکیب، در مقایسه با سایر ذرات موجود در مخلوط پودری باشد. با توجه به فازیابی صورت گرفته، مشاهده می شود که در طول فرآیند فعال سازی، ترکیب جدیدی در مخلوط های مورد نظر شکل نگرفته است.

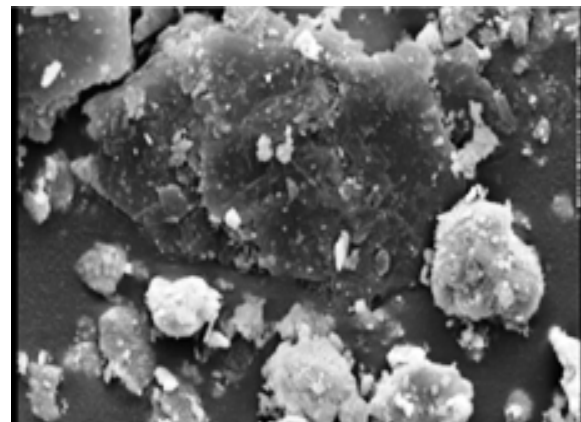
از مقایسه پیک اصلی مربوط به گرافیت ($2\theta=26/51$)، در طول زمان های مختلف فعال سازی، مشاهده می شود که با افزایش زمان فعال سازی، پهن شدگی پیک، برای گرافیت بسیار ناچیز بوده و تنها کاهش ارتفاع پیک تا حذف کامل آن به خوبی قابل مشاهده است. به طوری که در مخلوط (مولیبدنیت، گرافیت و اکسید منیزیم)، پس از ۳۰ ساعت فعال سازی، عملاً قابل شناسایی نیست. با توجه به آن که استحکام گرافیت بسیار کم بوده، انرژی منتقل شده از طرف گلوله ها به مخلوط پودری بیشتر بر ذرات گرافیت متمرکز شده، در نتیجه در اثر کار مکانیکی، نظم اتمی ذرات گرافیت تحت تأثیر قرار گرفته و به تدریج ساختار شبکه آن از حالت بلوری، فاصله گرفته و به حالت بی شکل تبدیل می شود. ناپدید شدن خطوط پراش گرافیت، در نمونه های آسیاب شده در اتمسفر آرگون با یافته های محققین دیگر، نیز تطابق دارد [۱۶، ۱۵، ۱۲].

تأثیر آسیاب کاری بر تغییرات مورفولوژی ذرات

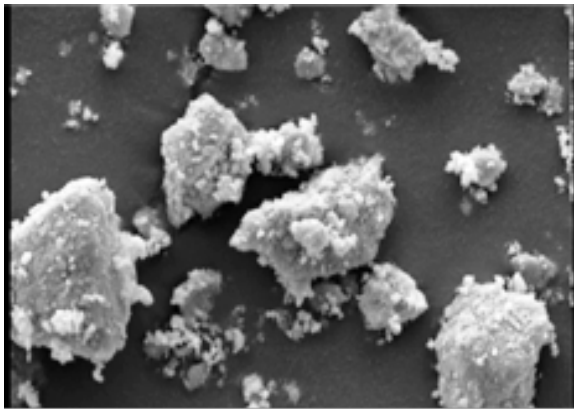
فعال سازی مکانیکی مخلوط های پودری را می توان شامل ۴ مرحله به صورت زیر دانست:

۱- بی نظمی، اعوجاج شبکه ای، شکل گیری ترک؛

۲- شکسته شدن ذرات و پیدایش سطوح جدید با انرژی بالا؛



تصویر ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مخلوط پودری آسیاب کاری نشده.

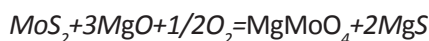


تصویر ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مخلوط پودری ۳۰ ساعت آسیاب کاری شده.

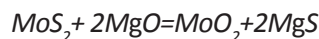
است که با توجه به داده‌های خام به دست آمده از آزمون آنالیز حرارتی (DTG)، قابل استخراج می‌باشد. در منحنی‌های DTG، سرعت تغییر وزن نمونه، به صورت تابعی از دما یا زمان، ترسیم می‌شود. یعنی رسم dw/dt ، بر روی محور Y ها، نسبت به تغییرات دما روی محور X ها [۱۸].

منحنی‌های سرعت کاهش وزن (DTG) مربوط به نمونه‌های آسیاب کاری نشده و ۵۰ ساعت آسیاب کاری شده تحت اتمسفر آرگون در تصاویر شماره ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. با توجه به منحنی‌های ارائه شده در تصاویر شماره ۱۰ و ۱۱ دو پیک شاخص قابل تشخیص می‌باشد. پیک اول با پیشرفت واکنش و بالا رفتن دما با پیک اصلی هم‌پوشانی دارد. بررسی‌های ترمودینامیکی حاکی از آن می‌باشد که فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور MgO، با تشکیل فازهای میانی $MgMoO_4$ و MoO_3 پیشرفت می‌کند [۱۴]. لذا به نظر می‌رسد که در ابتدا (مرحله یک) فازهای میانی مذکور مطابق واکنش‌های ۴ و ۵ تشکیل می‌شوند:

(۴)

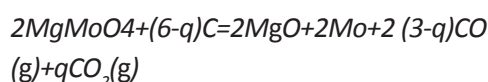


(۵)

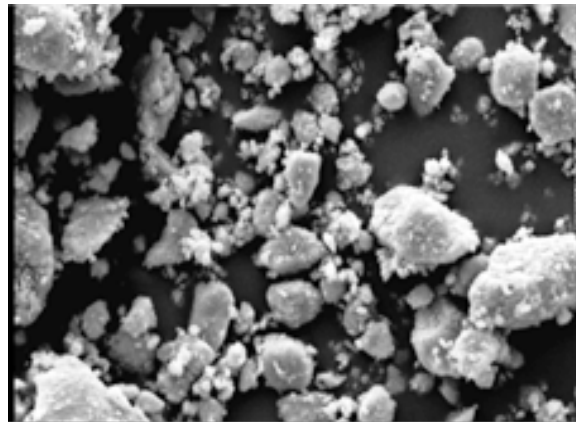
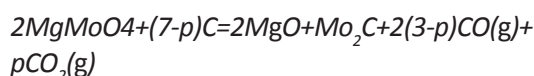


در مرحله دوم فازهای میانی تشکیل شده توسط کربن (احیا در حالت جامد) مطابق با واکنش‌های ۶ و ۷ پیش رفته است:

(۶)



(۷)

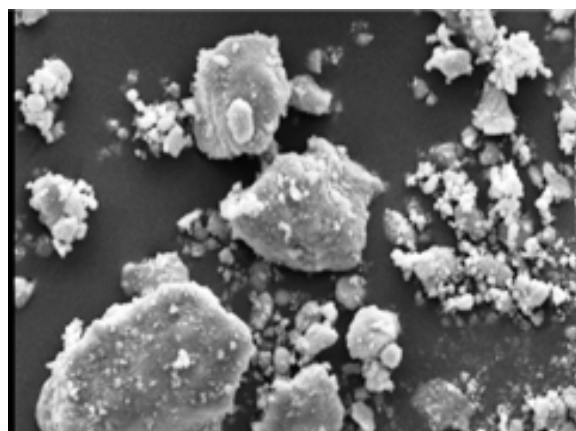


تصویر ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مخلوط پودری ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده.

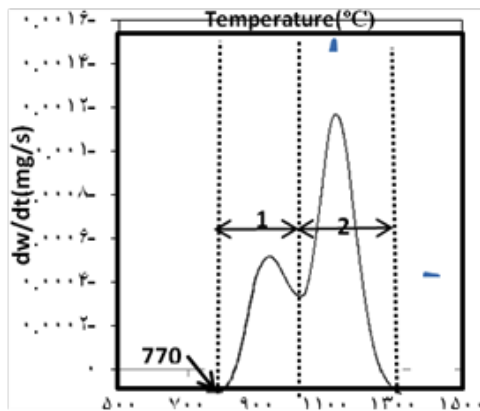
تصویر مذکور شکل‌گیری ساختار مرکب و همچنین متراکم شدن شدید ساختار آن‌ها، در مقایسه با تصاویر قبلی کاملاً مشهود است. در این نمونه اندازه آگلومره‌های تشکیل شده در حدود $2.6 \mu m$ ، به دست آمده است. با ادامه فرآیند آسیاب کاری، ذرات سخت به مقدار بیشتری در درون ذرات نرم‌تر فرورفته و محبوس می‌شوند. به طوری که تا ۵۰ ساعت آسیاب کاری، ساختار مرکب به طور کامل تشکیل شده و آگلومره‌هایی با اندازه $3.2 \mu m$ ، در آن دیده می‌شوند. در تصویر شماره ۹، اثری از مشخصه‌های مرحله دوم فعال‌سازی مشاهده نمی‌شود. اما مشخصات مرحله سوم به طور کامل در تصویر مربوطه، مشهود است. همچنین وقوع مرحله چهارم نیز آغاز شده است. این مطلب کاملاً منطبق با نتایجی است که توسط سایر محققین گزارش شده است [۱۷، ۱۶، ۱۲].

تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر فرآیند احیا

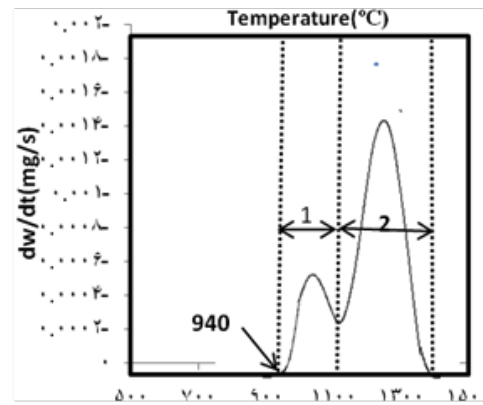
منحنی DTG یکی از منحنی‌های پر کاربرد در مطالعات سینتیکی



تصویر ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مخلوط پودری ۵۰ ساعت آسیاب کاری شده.



تصویر ۱۱. نمودار DTG مربوط به نمونه ۵۰ ساعت آسیاب کاری شده (نرخ حرارت دهی ۱۰°C/min).



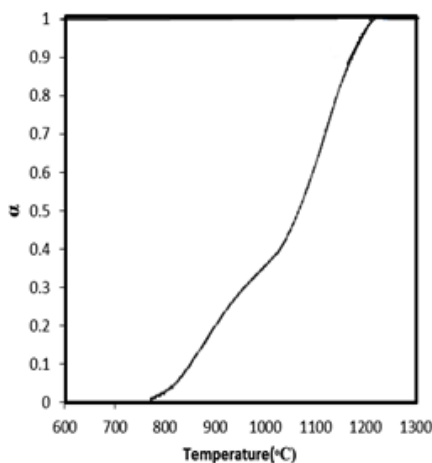
تصویر ۱۰. نمودار DTG مربوط به نمونه آسیاب کاری نشده (نرخ حرارت دهی ۱۰°C/min).

نکته قابل توجه شدت پیک اصلی در منطقه ۲ در نمونه فعال سازی شده در مقایسه با نمونه قبل از اعمال فعال سازی است. ارتفاع پیک ظاهر شده در حالت فعال سازی نسبت به ارتفاع پیک قبل از فعال سازی کمتر شده است. در حالی که انتظار می رود با اعمال ۵۰ ساعت آسیاب کاری ماکزیمم سرعت لحظه ای در این مرحله افزایش یابد. وقوع این امر ناشی از اثر رقابتی میان دما و انرژی اکتیواسیون بر ثابت سرعت واکنش می باشد که در نمونه فعال سازی شده در مقایسه با نمونه فعال سازی نشده، دمای شروع واکنش کاهش یافته است. لذا با کاهش دمای انجام واکنش سرعت واکنش کاهش می یابد.

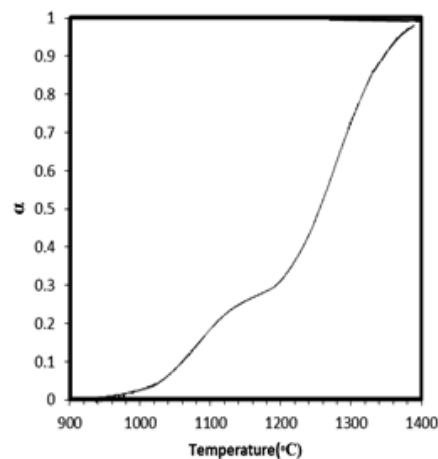
در تصاویر شماره ۱۲ و ۱۳ تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما برای نمونه ها، قبل و بعد از فعال سازی مکانیکی ارائه شده است. این متغیر مطابق با رابطه ۸ محاسبه شده است:

$$\alpha = (W_0 - W_f) / (W_0 - W_i)$$

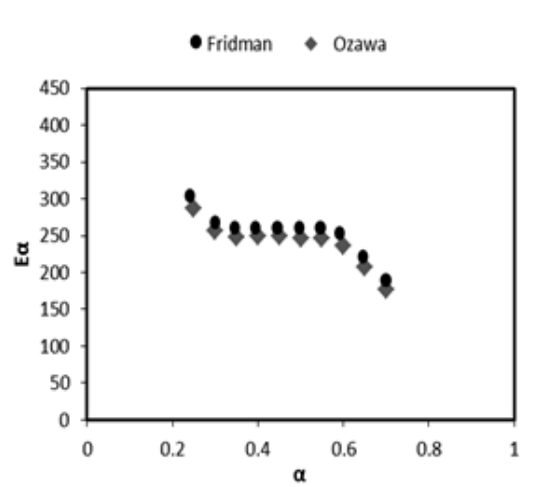
α و β به ترمودینامیک واکنش های مذکور وابسته اند. با مقایسه منطقه شروع تشکیل فازهای میانی (مرحله اول) احیای نمونه بدون آسیاب کاری با نمونه ۵۰ ساعت آسیاب کاری شده، مشاهده می شود که در اثر آسیاب کاری، به علت آنکه مقداری از انرژی لازم برای انجام واکنش توسط انرژی انباشته شده ناشی از کار مکانیکی تأمین گشته در نتیجه نیاز به انرژی حرارتی برای شروع واکنش کاهش یافته است لذا دمای تشکیل فازهای میانی $MgMoO_4$ و MoO_3 از ۹۴۰°C به حدود ۷۷۰°C در نمونه ۵۰ ساعت آسیاب کاری رسیده است. الگوهای پراش پرتو ایکس، روی مخلوط پودرها نشان داد که گرافیت ها در پودر آسیاب شده به سرعت آمورف شده و در نتیجه در پودر آسیاب شده فعال-ترمی شوند این پدیده می تواند علت دیگری برای کاهش دمای شروع احیا باشد (ساختار بی شکل به شدت نامنظم است و از انرژی بسیار بالاتری نسبت به ساختار بلوری برخوردار می باشد) [۱۵].



تصویر ۱۳. تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما (نمونه ۵۰ ساعت آسیاب کاری شده).



تصویر ۱۲. تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما (نمونه آسیاب کاری نشده).



تصویر ۱۵. نمودار تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش، با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا.

برای این مرحله صورت گرفته است.

این مرحله به عنوان مرحله‌ای جداگانه در نظر گرفته شده و مقادیر کسر انجام واکنش برای این مرحله در محدوده صفر تا یک تعیین شده است. با توجه به نمودارهای رسم شده در تصویر شماره ۱۴، مشاهده می‌شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت‌های گرم شدن ۱۵، ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه کاملاً مشابه است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص از واکنش، فقط تابع دما بوده است. با توجه به این موضوع استفاده از روش‌های بدون مدل برای این نمونه‌ها صحیح است.

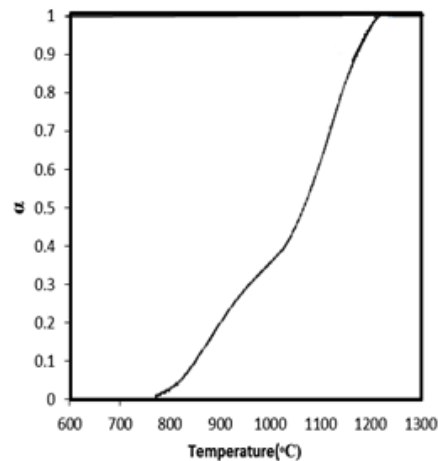
روش‌های بدون مدل فریدمن و اوزاوا

در این پژوهش به منظور تعیین مقادیر انرژی اکتیواسیون، از روش‌های بدون مدل فریدمن و اوزاوا، استفاده شده است. روش‌های فریدمن و اوزاوا، روش‌هایی مناسب، به منظور تعیین پارامترهای سینتیکی، از جمله انرژی اکتیواسیون، می‌باشند. رابطه فریدمن به صورت زیر ارائه شده است [۱۹]:

(۹)

$$\ln(da/dt) = \ln(\beta da/dt) = \ln[Af(\alpha) - E_a/RT]$$

در این رابطه نمادهای A ، β ، α و E_a به ترتیب کسر انجام واکنش، سرعت گرم کردن، ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی واکنش می‌باشند. $f(\alpha)$ در رابطه مذکور تابعی از α است که به مکانیزم واکنش وابسته می‌باشد و شکل انتگرالی آن به صورت در نظر گرفته می‌شود. با رسم نمودارهای $\ln(\beta da/dt)$ نسبت به $1/T$ ، در یک مقدار ثابت از α می‌توان مقادیر E_a را به‌دست آورد. شیب هر خط رسم شده برابر با $-E_a/R$ می‌باشد. یکی دیگر از روش‌های بدون مدل، روش اوزاوا می‌باشد. به کمک این رابطه می‌توان مقادیر E_a را



تصویر ۱۴. تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما در سه نرخ حرارتی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ (نمونه ۵۰ ساعت آسیاب‌کاری‌شده).

W_0 ، W_t و W_f به ترتیب وزن اولیه نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه می‌باشند. با توجه به تصویر شماره ۱۲، مشاهده می‌شود که دمای شروع واکنش در حدود 940°C و دمای پایان واکنش تقریباً 1380°C می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود دمای شروع واکنش بالاست. لذا نیاز به عملیات فعال‌سازی مکانیکی برای کاهش دمای انجام واکنش احساس می‌شود. با توجه به نمودار رسم شده در تصویر شماره ۱۳، مربوط به نمونه ۵۰ ساعت فعال‌سازی شده مشاهده می‌شود دمای شروع واکنش در حدود 770°C و دمای پایان واکنش، تقریباً 1200°C بوده است. با اعمال فعال‌سازی مکانیکی دمای شروع واکنش به میزان 170°C کاهش یافته است. همچنین با اعمال فعال‌سازی مکانیکی بازه دمایی انجام واکنش افزایش یافته است. افزایش پهنای پیک منحنی نشان‌دهنده آن است که تغییر مکانیزم واکنش با آسیاب‌کاری نمونه، سبب شده که واکنش در زمان طولانی‌تری انجام شود. تغییر دمای شروع واکنش احیا در اثر فعال‌سازی مکانیکی می‌تواند به خاطر افزایش انرژی ذخیره شده ناشی از افزایش سطح ویژه، افزایش فاز آمورف و یا افزایش دانسیته نابه-جایی‌ها باشد. در مورد تغییر دمای شروع واکنش‌ها با فعال‌سازی مکانیکی، موارد متعددی گزارش شده است [۱۸، ۱۲].

سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت با استفاده از روش‌های بدون مدل

روش‌های بدون مدل، بر این اساس استوار هستند که سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص از واکنش، فقط تابع دما خواهد بود. در واقع مکانیزم واکنش، با تغییر سرعت گرم‌شدن تغییری نمی‌کند. با توجه به نمودارهای کسر انجام واکنش و نمودارهای DTG، مربوط به نمونه ۵۰ ساعت فعال‌سازی شده (تصاویر شماره ۱۱ و ۱۳) مشاهده شد که فرآیند مذکور طی دو مرحله صورت می‌گیرد. با توجه به آنکه بخش عمده واکنش در مرحله دوم بوده محاسبات سینتیکی

(۱۱)

$$\ln(g(\alpha)/T^2) = \ln(AR/\beta E\alpha) - (E\alpha/RT)$$

بر اساس این روش اگر مکانیزم صحیحی برای واکنش پیش‌بینی شود، تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ خطی خواهد شد. انرژی اکتیواسیون از روی شیب خط و ضریب پیش‌نمایی با توجه به عرض از مبدأ خط رسم شده، قابل محاسبه خواهد بود. نتایج به دست آمده از روش‌های بدون مدل نشان داد که انرژی اکتیواسیون در محدوده α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵ تقریباً مقداری ثابتی بوده لذا تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، با توجه به مدل‌های ارائه شده در جدول شماره ۳، برای مقادیر α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵ رسم گردیده است (تصویر شماره ۱۶).

محاسبات این بخش با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز وزن‌سنجی با نرخ حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، صورت گرفته است. در جدول شماره ۴، پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن، برای کلیه مدل‌ها، ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به منظور انتخاب مدل مناسب دو فرضیه مهم را باید در نظر گرفت:

۱- در واکنش‌های حالت جامد ضریب پیش‌نمایی بایستی در محدوده $10^{16} - 10^6 \text{sec}^{-1}$ باشد [۱۱].

۲- مدل مناسب، مدلی است که بالاترین ضریب تطابق را داشته باشد.

با توجه به فرضیات مذکور و مقایسه با مقادیر به دست آمده توسط روش‌های بدون مدل (فریدمن و اوزاوا) مشاهده می‌شود، این مقادیر با مقدار انرژی اکتیواسیون مدل ۱۵، تطابق بسیار خوبی دارند. بنابراین انتظار می‌رود، مکانیزم حاکم بر واکنش کنترل شیمیایی در فصل مشترک و مقدار انرژی اکتیواسیون آن در حدود 251 kJ/mol (با توجه به مدل ۱۵) باشد.

مکانیزم واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم

به منظور تعیین فازهای میانی تشکیل شده در نمونه فعال‌سازی شده در طول فرآیند یک سری آزمایش‌های هم‌دما تحت اتمسفر آرگون و برای مدت زمان مشخص، صورت گرفته است. آزمایش‌های هم‌دما در دماهای 770°C و 900°C ، صورت گرفت. محصولات فرآیند توسط آنالیز XRD، مورد فازبندی قرار گرفتند. الگوهای XRD،

با توجه به نمودارهای $\log\beta$ بر حسب $1/T$ ، در یک مقدار مشخص از α تعیین نمود. رابطه کلی این روش به صورت زیر خواهد بود [۲۰]:

(۱۰)

$$\log\beta = \log A E\alpha/g(\alpha)R - 2.315 - 0.4567E\alpha/RT$$

شیب هر خط رسم شده با مقدار $0.4567E\alpha/RT$ برابر است. تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش، با استفاده از دو روش مذکور در تصویر شماره ۱۵ نشان داده شده است. روند تغییرات انرژی اکتیواسیون با کسر انجام واکنش برای هر دو روش دقیقاً مشابه است. نکته‌ای که باید به آن توجه شود این است که در واکنش‌های حالت جامد، واکنش دارای یک مدل سینتیکی ساده نمی‌باشد و معمولاً از یک مکانیزم چند مرحله‌ای تبعیت می‌کند. در این حالت انرژی اکتیواسیون اندازه‌گیری شده، انرژی اکتیواسیون ظاهری است که با تغییر کسر انجام واکنش تغییر خواهد کرد. از آنجایی که واکنش به صورت احیای حالت جامد آغاز می‌شود، مقادیر انرژی اکتیواسیون در ابتدا بالاست.

با افزایش دما و فعال شدن واکنش بودوار و در نتیجه احیا در حالت جامد-گاز، انرژی اکتیواسیون نسبت به ابتدای واکنش با کاهش روبه رو می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شروع و پایان واکنش با افزایش کسر پیشرفت واکنش، انرژی اکتیواسیون کاهش یافته است. تغییرات انرژی اکتیواسیون حاکی از آن می‌باشد که در محدوده مشخصی از کسر انجام واکنش (α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵) تقریباً مقدار ثابتی بوده است که احتمالاً در این محدوده مکانیزم واکنش ثابت بوده است. مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده (α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵) در روش‌های اوزاوا و فریدمن در جدول شماره ۲ ارائه شده است. با مقایسه این مقادیر با پارامترهای سینتیکی به دست آمده از روش‌های مدل دار نظیر کوتز-ردفرن، می‌توان مدل مناسب برای فرآیند را پیش‌بینی نمود.

سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت با استفاده از روش برازش مدل کوتز-ردفرن

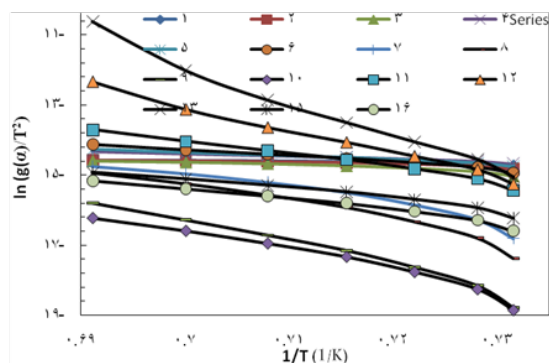
روش کوتز-ردفرن، یکی از روش‌هایی است که در بررسی‌های سینتیکی واکنش‌های حالت جامد (در حالت غیر هم‌دما)، همواره مورد توجه بوده و کاربرد زیادی داشته است. معادله نهایی حاصل از تقریب کوتز-ردفرن به صورت زیر ارائه شده است [۲۱]:

جدول ۲. مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده در روش‌های فریدمن و اوزاوا.

مدل	$E\alpha(\text{kJ.mol}^{-1})$	R2
فریدمن	۲۶۲	۰/۹۹۹
اوزاوا	۲۵۳	۰/۹۹۹

جدول ۳. مدل‌های سینتیکی واکنش‌های حالت جامد بر حسب $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ [۲۱].

مدل	مدل واکنش	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
مدل‌های جوانه‌زنی			
۱	Power low	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
۲	Power low	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
۳	Power low	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
۴	Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
۵	Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
۶	Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
مدل‌های نفوذی			
۷	One dimensional diffusion	$1/2\alpha^{-1}$	2α
۸	Tow dimensional diffusion	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
۹	Three dimensional diffusion	$2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
۱۰	Three dimensional diffusion	$3/2[(1-\alpha)-1/3-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
مدل‌های شیمیایی			
۱۱	Mampel	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
۱۲	Second-order	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
۱۳	Tird-order	$(1-\alpha)^3$	$0/5 [(1-\alpha)^{-2}-1]$
۱۴	Zero-order	1	α
مدل‌های فصل مشترکی			
۱۵	Phase-boundary Controlled reaction(Contracting area)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
۱۶	Phase-boundary Controlled reaction(Contracting Volume)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$



تصویر ۱۶. تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، با توجه به رابطه کوتز-ردفرن برای ۶۱ مدل ارائه شده در جدول شماره ۳.

به دست آمده از این آزمایش‌ها در تصاویر شماره ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است. فاز یابی صورت گرفته در دمای 770°C درجه حاکی از حضور اکسیدمولیبدن (MoO_3) و مولیبدات منیزیم (MgMoO_4) می‌باشد. همچنین فاز یابی صورت گرفته در دمای بالاتر حاکی از حضور MgMoO_4 بوده است (تصویر شماره ۱۸). در واقع در طول فرآیند MoO_3 به MgMoO_4 تبدیل شده است. این نتایج حاکی از آن می‌باشد که فرآیند با تشکیل فازهای میانی نظیر MoO_3 و MgMoO_4 پیشرفت می‌کند.

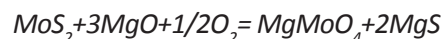
با توجه به مطالعات ترمودینامیکی [۱۴] و نتایج حاصل از آزمایش‌های ایزوترم، مشاهده می‌شود که در مخلوط فعال‌سازی شده، واکنش احیا از طریق تشکیل فازهای میانی و سپس احیای آن‌ها در ابتدا با کربن و سپس با گاز CO پیش می‌رود. بنابراین واکنش‌هایی که در این سیستم نقش مهم و حیاتی دارند

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن.

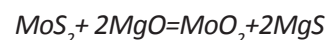
شماره مدل	R ²	E(kj.mol ⁻¹)	A(sec ⁻¹)
۱	۰/۷۹۶	۲۸/۷۵۸	۰/۰۰۰۲
۲	۰/۸۵۶	۴۶/۲۳۴	۰/۰۰۱
۳	۰/۸۸۵	۸۱/۰۲۸	۰/۰۳۹
۴	۰/۹۹۶	۶۶/۳۵۴	۰/۰۱۲
۵	۰/۹۷۸	۹۶/۲۶۷	۰/۲۲۲
۶	۰/۹۷۵	۱۵۶/۰۸۷	۶۰/۰۴۰
۷	۰/۹۲۵	۳۹۴/۲۲۴	۳/۸۷۵×۱۰ ^{۱۰}
۸	۰/۹۴۸	۴۷۱/۷۴۴	۲/۳۸۵×۱۰ ^{۱۳}
۹	۰/۹۶۴	۵۷۷/۵۳۲	۷/۹۴۹×۱۰ ^{۱۶}
۱۰	۰/۹۵۵	۵۰۶/۳۲۲	۱/۲۳۵×۱۰ ^{۱۴}
۱۱	۰/۹۸۴	۳۳۵/۵۲۸	۶/۰۹۶×۱۰ ^۸
۱۲	۰/۹۹۵	۵۶۲/۶۵۸	۵/۵۳۱×۱۰ ^{۱۷}
۱۳	۰/۹۸۶	۸۵۲/۷۶۶	۱/۱۳۹×۱۰ ^{۱۶}
۱۴	۰/۹۱۳	۱۸۵/۴۲۷	۵/۲۷۵×۱۰ ^۲
۱۵	۰/۹۹۵	۲۵۱/۱۳۲	۱/۲۲۵×۱۰ ^۶
۱۶	۰/۹۹۲	۲۷۷/۰۸۸	۱/۳۳۸×۱۰ ^۶

واکنش های ۴ و ۵ می باشند.

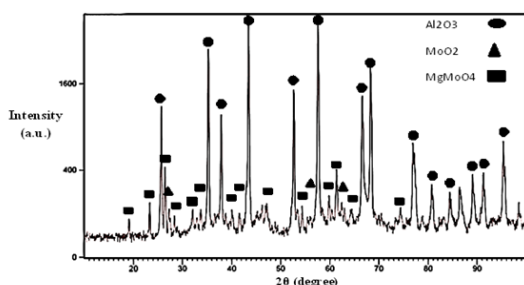
واکنش (۴)



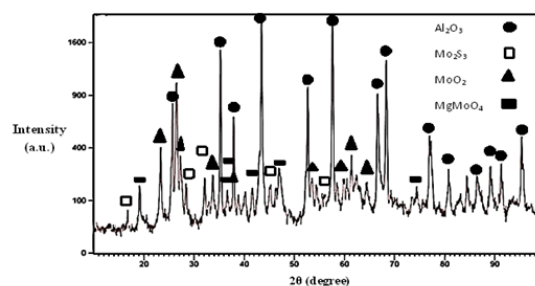
واکنش (۵)



در دمای پایین، به علت فعال نبودن واکنش بودارد، احیا به صورت حالت جامد انجام میشود. در این حالت فاز میانی Mg-MoO₄، در فصل مشترک مولیبدنیت و اکسید منیزیم تشکیل می شود. با توجه به فعال سازی مکانیکی صورت گرفته گاز احیا کننده CO (توسط واکنش بودارد) در دماهای پایین تری تشکیل می شود.



تصویر ۱۸. الگوی XRD محصول حاصل از احیا تحت شرایط هم دما در دمای ۹۰۰ °C.



تصویر ۱۷. الگوی XRD محصول حاصل از احیا تحت شرایط هم دما در دمای ۷۷۰ °C.

References

- [1] Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H., Saidi, A., "Mechanochemical effects on the Molybdenite Roasting Kinetics", Chemical Engineering Journal, Vol. 121, pp. 65-71, 2006.
- [2] Ghasemi-Najafabadi, S., Abbasi, M. H., Saidi, A., "Thermodynamic investigation of lime-enhanced molybdenite reduction using methane-containing gases", Thermochimica Acta, Vol. 3, pp. 46-54, 2010.
- [3] Padilla, R., Ruiz, M. C., Sohn, H. Y., "Reduction of Molybdenite with Carbon in the presence of Lime", Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 28B, pp. 265-274, 1997.
- [4] Balaz, P., Havlik, T., "Hydrometallurgy: introduction", International journal of mineral processing, Vol. 77, pp. 9-17, April 2005.
- [5] Balaz, P., "Mechanical activation in hydrometallurgy", International journal of mineral processing, Vol. 72, pp. 341-354, September 2003.
- [6] Balaz, P., Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier, 2000.
- [7] Huiping, Hu., Qiyuan, C. H., "Mechanism Of Mechanical Activation for Sulfide ores", Transaction Nonferrous Metal Soc china, pp. 205-213, 2007.
- [8] Huiping, Hu., Qiyuan, C. H., "Structure Change of Mechanically Actives Molybdenite and the Effect of Mechanical Activation on Molybdenite", Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 35B, pp. 1203-1207, 2004.
- [9] Pourghahramani, P., Forssberg, E., "Effects of Activation on the Reduction behavior of Hematite Concentrate", International journal of Mineral Processing, Vol. 82, pp. 96-105, 2007.
- [10] Zheng, X. H., "Organic Reduction in ionic liquids", journal of Centra South University of technology, Vol. 35, 2004.
- [۱۱] انظری، م، سعیدی، ع، عباسی، م، ج، "اثر فعال سازی مکانیکی بر احیاء کربوترمی ایلمنیت"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، ۱۳۸۷.
- [۱۲] آذر دودران، ه، پنجه پور، م، عباسی، م، ج، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک در شرایط غیر همدم"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، ۱۳۸۷.
- [۱۳] اشیبالی تدرجی، کاظم، عباسی، م، ج، شمعانیان، مرتضی، "بررسی سینتیک احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۳، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۳.
- [۱۴] ابیرالوند، خ، عباسی، م، ج، سعیدی، ع، "بررسی ترمودینامیکی احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۱۳، شماره ۱، ۱۳۹۱.
- [15] Khaki, J.V., Aboutalebi, M.R., Raygan, S., "The effect of mechanical milling on the carbothermic reduction of hematite", International Journal of Mineral Processing, Vol.25, No1, pp. 29-47, 2004.
- [۱۶] طهماسبی، ر، عباسی، م، شمعانیان، م، بررسی اثر آهن بر فعال سازی مکانیکی و احیاء مخلوط هماتیت-گرافیت، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله کارشناسی ارشد، ۱۳۸۷.
- [17] Kashiwaya, Y., Suzuk, H., Ishii, K., "Characteristics of Nano-reactor and phenomena during mechanical milling of hematite-graphite mixture", ISIJ International, Vol. 44, No. 12, pp. 1975-1980, 2004.
- [۱۸] ایراهیمی کهریزسنگی، ر، بررسی سینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت در شرایط غیر همدم و اثرات فعال سازی مکانیکی بر آن، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۸۵.

۴. نتیجه گیری

۱- بررسی های سینتیکی مخلوط فعال سازی شده، نشان داد که احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم در محدوده دمایی 800°C تا 1200°C امکان پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی MoO_3 و MgMoO_4 پیش می رود.

۲- فرآیند دارای یک مکانیزم چند مرحله ای بوده و در محدوده α (از $0/35$ تا $0/65$) مکانیزم واکنش ثابت می باشد. مکانیزم حاکم بر واکنش کنترل شیمیایی در فصل مشترک مقدار انرژی اکتیواسیون و ضریب پیش نمایی آن به ترتیب در حدود 251 kJ/mol و 10^6 sec^{-1} تعیین شد.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم خدیجه بیرانوند، دانشگاه صنعتی اصفهان، گروه استخراج فلزات گرفته شده است.

- [19] Friedman, H., "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastic from thermogravimetry Application to a phenolic plastic", Journal of polymer Science, Vol. 6, pp. 183-195, 1964.
- [20] Sun, J. T., Huang, Y. D., Gong, G. F., "Thermal degradation kinetic of poly (methyl phenyls iloxane) containing methacryloyl groups", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 339-346, 2006.
- [21] Coats, A. W., Redfern, J. P., "Kinetic parameters from the thermogravimetric data", Nature (London), Vol. 201, pp. 68-69, 1964.